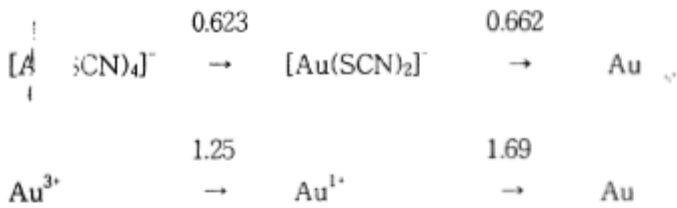


1. (55 점) 다음은 Au에 대한 Latimer Diagram의 일부이다.



(a) $[Au(SCN)_4]^-$ 의 nomenclature를 써라.

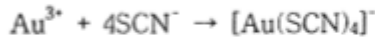
(b) $[Au(SCN)_2]^-$ 의 nomenclature를 써라.

(c) $[Au(SCN)_4]^- \rightarrow Au$ 환원 반쪽 반응의 균형방정식(Balanced Equation)을 쓰고 표준환원전위(Standard Reduction Potential)를 구하여라.

(d) $Au^{3+} \rightarrow Au$ 환원 반쪽 반응의 균형방정식(Balanced Equation)을 쓰고 표준환원전위(Standard Reduction Potential)를 구하여라.

(e) 위의 Latimer Diagram을 바탕으로 Frost Diagram을 그려라. (좌표를 정확하게 표기하라.)

(f) $[Au(SCN)_4]^-$ 의 formation constant를 구하여라.



2. (20점) $[Cr(PMe_3)_3Cl_3]$ 는 Octahedral 구조를 가지고 두 종류의 이성질체(Isomer)가 존재한다.

(Me = $-CH_3$)

(a) 두 이성질체의 구조를 그리고 각각 명명하여라. ($x-[Cr(PMe_3)_3Cl_3]$ 의 형태로 써라)

(b) 용액 상태에서 ^{31}P NMR 실험을 하면 위의 두 이성질체를 구별할 수 있다. 각 이성질체에 몇 개의 ^{31}P signal이 존재할지 예측해 보아라. ($^1H-^{31}P$ coupling은 고려하지 말아라. 즉 $^1H-^{31}P$ coupling은 zero라고 하여라.)

3. (30점) 전이금속이온의 5개의 d-orbital들은 free ion 상태나 uniform field 안에서 중첩(degenerate) 되어 있다. 이온이 착물을 형성할 때 즉 d-orbital이 결정장(crystal field)에 들어갈 때, 중첩이 깨어지고 d-orbital들의 energy level이 갈라지게 된다.

(a) Uniform field, octahedral field, octahedral field가 tetragonal distortion (axial elongation)이 일어났을 경우, square planar field, 그리고 tetrahedral field에서의 d-orbital energy level diagram을 그려라. (d-orbital을 정확히 표시하고 각 field 사이의 correlation을 표시하라.)

(b) Octahedral field에서 (a)의 energy level이 나타나는 이유를 적어라.

4. (20점) Acidic condition에서 $E^\circ(MnO_4^-(aq)/MnO_2(s)) = 1.69$ V 이다.

(a) $MnO_4^-(aq) \rightarrow MnO_2(s)$ 환원 반쪽 반응의 균형 방정식을 써라.

(b) 위 환원 반응의 전위 (Reduction Potential)을 pH와 $[MnO_4^-]$ (MnO_4^- 의 농도)의 함수로 표시하여라.

(c) pH = 9.00, $[MnO_4^-] = 0.25$ M 일 때 환원전위는?

{

5. (30점) 일반적으로 CN^- 는 H_2O 보다 열역학적으로 더 안정된 착물을 형성한다. (Hint: low spin, high spin, spectrochemical series)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 표준환원전위는 0.36 V 이고

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 표준환원전위는 0.77 V 이다.

(a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 와 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 중에서 어느 것이 더 안정한가?

(b) (a)의 이유를 LFSE (Ligand Field Stabilization Energy)를 이용하여 설명하여라.

(c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 와 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 중에서 어느 것이 더 안정한가?

(d) 위의 표준환원전위를 보이는 이유는 H_2O ligand가 CN^- 로 치환되는 반응에서 CN^- 가 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 를 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 보다 더 많이 안정시키기 때문이다. 그 이유를 LFSE를 이용하여 설명하여라.

6. (55점) O_h point group의 character table을 이용하여 전이금속착물 (예를 들어 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$)의 MO (Molecular Orbital) diagram을 완성하여보자.

(a) Central Co^{3+} 의 4p, 4s, 3d orbital들의 symmetry type은?

(b) NH_3 의 비공유전자쌍 (lone pair)은 착물을 형성하는데 σ -donor 로써 작용한다. 이 여섯 개의 σ -donor orbital들을 ligand로부터 metal ion으로 향한 6개의 화살표로 표시하자. 이 여섯 개의 화살표를 basis로하여 O_h point group에서의 reducible representation을 구하여라.

(c) (b)의 reducible representation을 irreducible representation (symmetry type)들의 합으로 표시하여라.

(d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 의 MO energy level diagram을 그려라. ligand splitting parameter (Δ_o)를 diagram에 표시하여라.

(e) 전자배치 (electron configuration)는 어떻게 되는가?

(f) (d)의 MO로부터 배위결합 (coordination)을 설명하여라.

(g) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 의 spin quantum number는?

(h) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 의 LFSE는?

7. (20점) 다음 착물의 nomenclature를 쓰거나 조성식을 쓰고 구조를 그려라.

(a) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

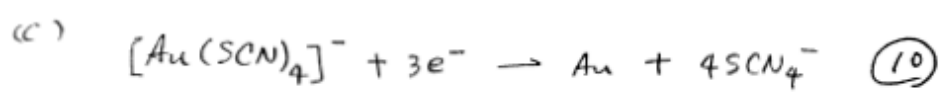
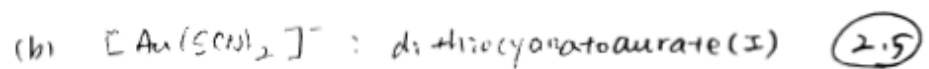
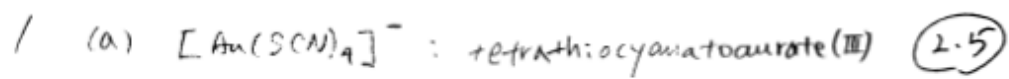
(b) $[\text{Ni}(\text{CN})_2]^{2-}$

(c) pentaamminechlorocobalt(III)

(d) cis-dichlorobis(ethylenediamine)ruthenium(II)

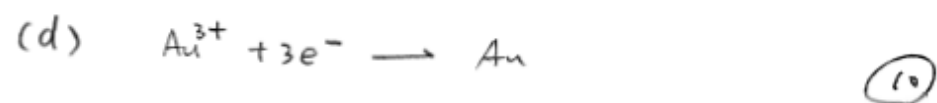
8. (20점) 교과서의 6장과 7장의 내용 중 스스로가 자신있는 부분에 대하여 문제를 내고 풀어라. (되도록이면 위의 내용과 중복이되지 않도록 하라.)

O_h	E	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	 $x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	0	.. $(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	1	.. (xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		.. (x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		



$$E^\ominus = \frac{2 \times E^\ominus([\text{Au}(\text{SCN})_4]^- / [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-) + E^\ominus([\text{Au}(\text{SCN})_2]^- / \text{Au})}{3}$$

$$= \frac{2 \times 0.623\text{V} + 0.662\text{V}}{3} = 0.636\text{V}$$

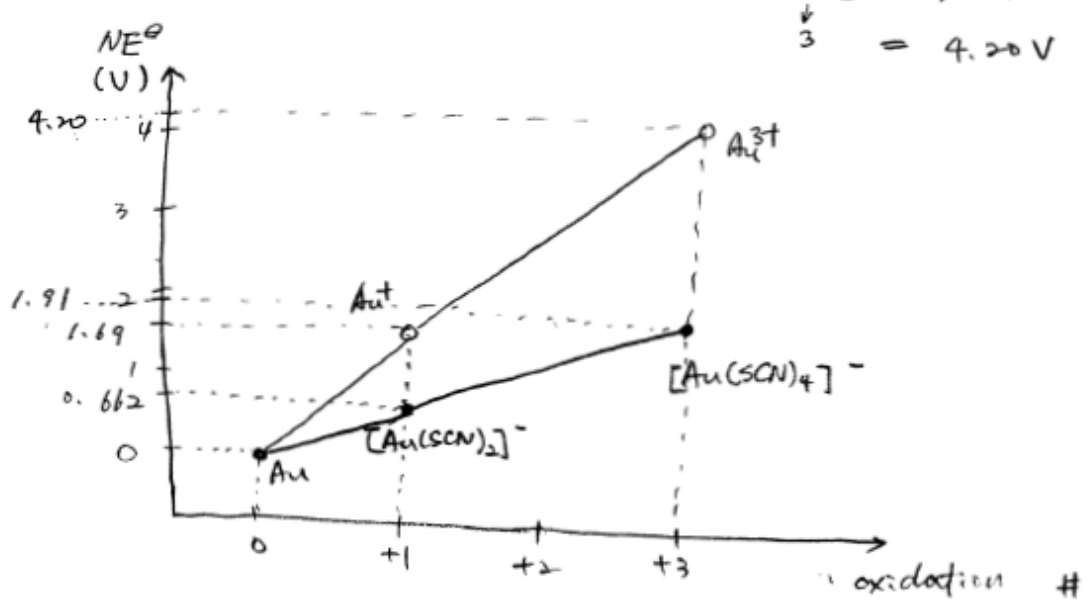
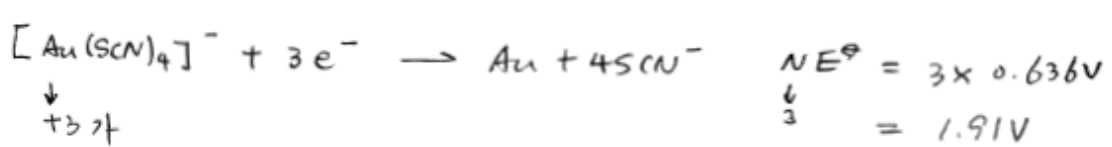
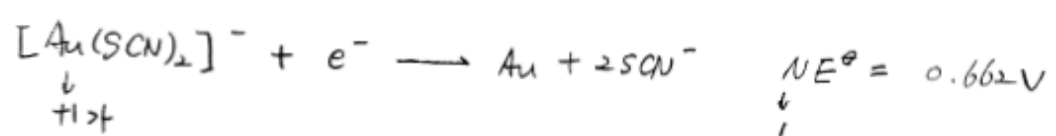


$$E^\ominus = \frac{2 \times E^\ominus(\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+) + E^\ominus(\text{Au}^+ / \text{Au})}{3}$$

$$= \frac{2 \times 1.25\text{V} + 1.69\text{V}}{3} = 1.40\text{V}$$

(e)

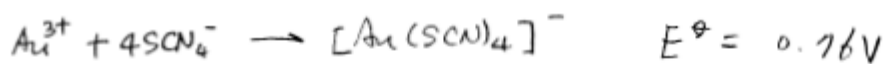
(15)



(f)

(d) - (c)

(15)



$$K_f = \frac{[\text{Au}(\text{SCN})_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{SCN}^-]^4}$$

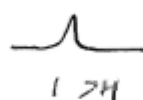
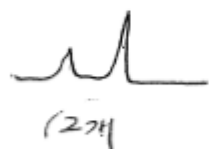
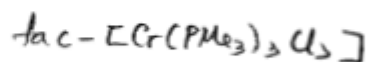
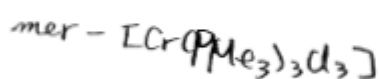
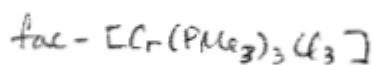
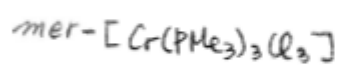
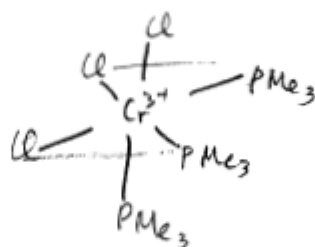
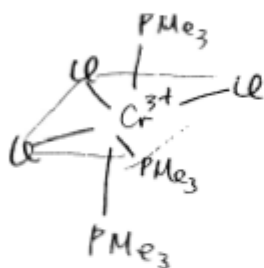
$$\ln K_f = \frac{\nu F E^\ominus}{RT}$$

$$\therefore K_f = e^{\nu F E^\ominus / RT} = e^{3 \times 96485 \text{ C/mol} \times 0.76 \text{ V} / 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}$$

$$= 3.68 \times 10^{38}$$

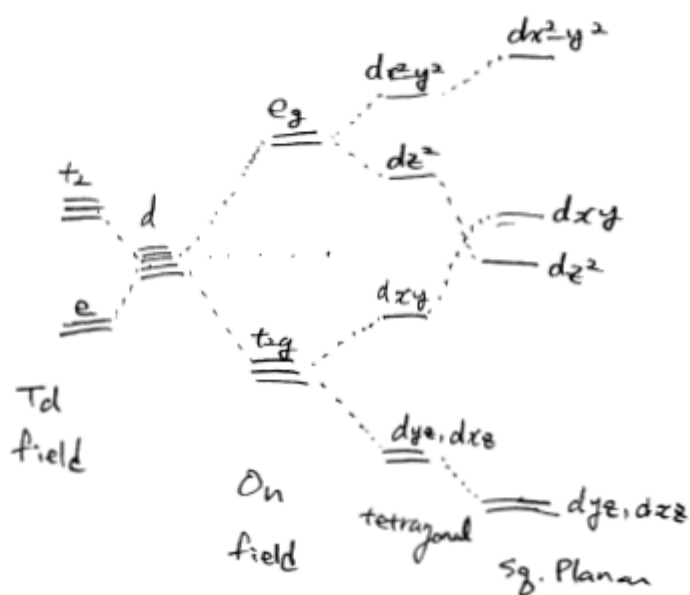
2. (a)

(10)

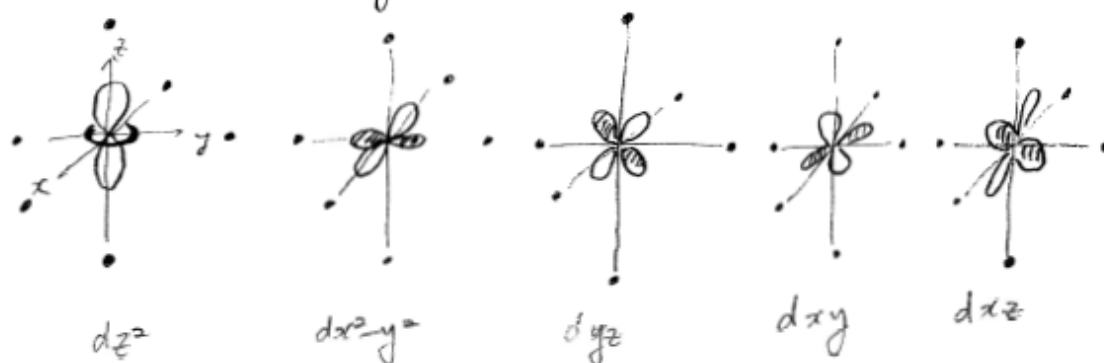


3. (a)

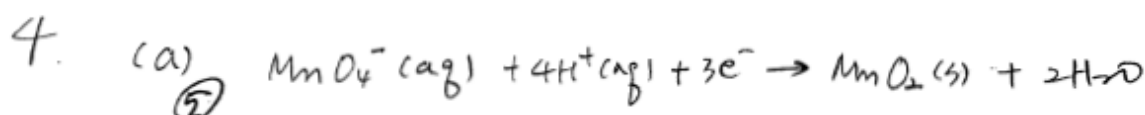
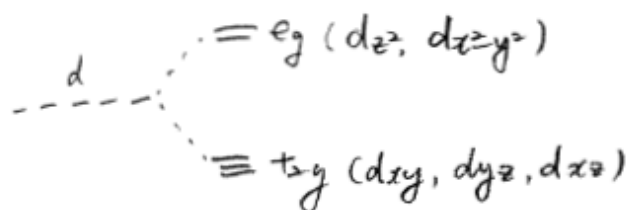
(15)



- (b) crystal field theory에서는 ligand를 하나씩 근접해온다. (3)
 그리고 2수준과 d-orbital 간의 반발력에 의해 d-orbital들의 energy level이 갈라지게 된다. Oh field에서 d-orbital들의 분포와 수준과 (ligand)의 방향을 보면



따라서 d_{z^2} 와 $d_{x^2-y^2}$ orbital과 수준과의 반발력이 나머지 orbital과 수준과의 반발력보다 커서 에너지 준위가 높아지게 된다.



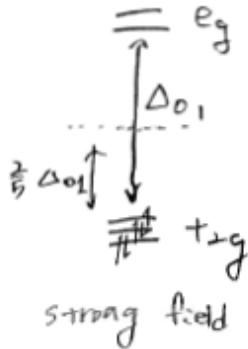
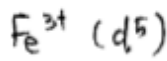
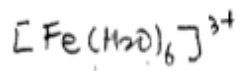
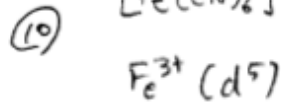
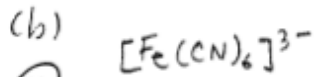
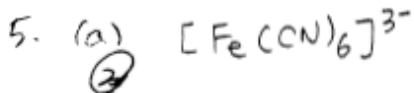
(b) 10 $E = E^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln \frac{1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4}$

$$= 1.69 \text{ V} - \frac{8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{1}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^4}$$

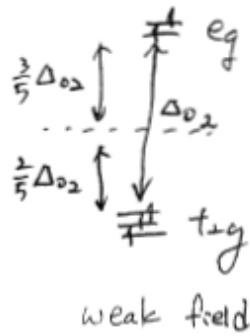
$$= 1.69 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{3} \left(\log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-]} + 4 \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$= 1.69 \text{ V} - 0.079 \text{ V} \times \text{pH} - 0.020 \text{ V} \times \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-]}$$

(c) 5 $E = 1.69 \text{ V} - 0.079 \text{ V} \times 9 - 0.020 \text{ V} \times \log \frac{1}{0.25}$
 $= 0.99 \text{ V}$

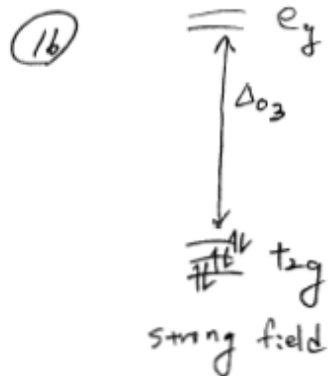
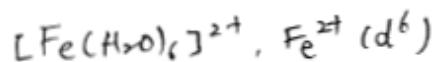
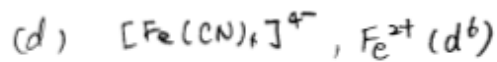
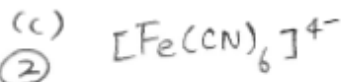


$$\text{LFSE} = -2.0 \Delta_{01}$$

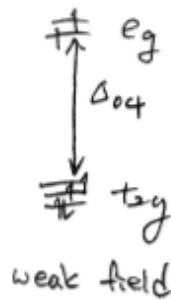


$$\text{LFSE} = 0$$

$\therefore [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 가 더 안정하다.



$$\text{LFSE} = -2.4 \Delta_{03}$$



$$\text{LFSE} = -0.4 \Delta_{04}$$

따라서, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 의 치환 반응에서는

영양화합물로 $-2.0 \Delta_{01}$ 만큼 안정화 된다.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 치환 반응에서는

$-2.4 \Delta_{03} + 0.4 \Delta_{04}$ 만큼 안정화 된다.

$\Delta_{01} > \Delta_{03}$ (산화수가 클수록 Δ_0 가 증가) 이고 $-2.0 \Delta_{01} < -2.4 \Delta_{03} + 0.4 \Delta_{04}$

이어서 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 가 더 많이 안정화 된다.

6. (a)
⑤

4p : T_{1u}

4s : A_{1g}

$3d_{xy}, 3d_{z^2}$: E_g

$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}$: T_{1g}

(b)
⑤



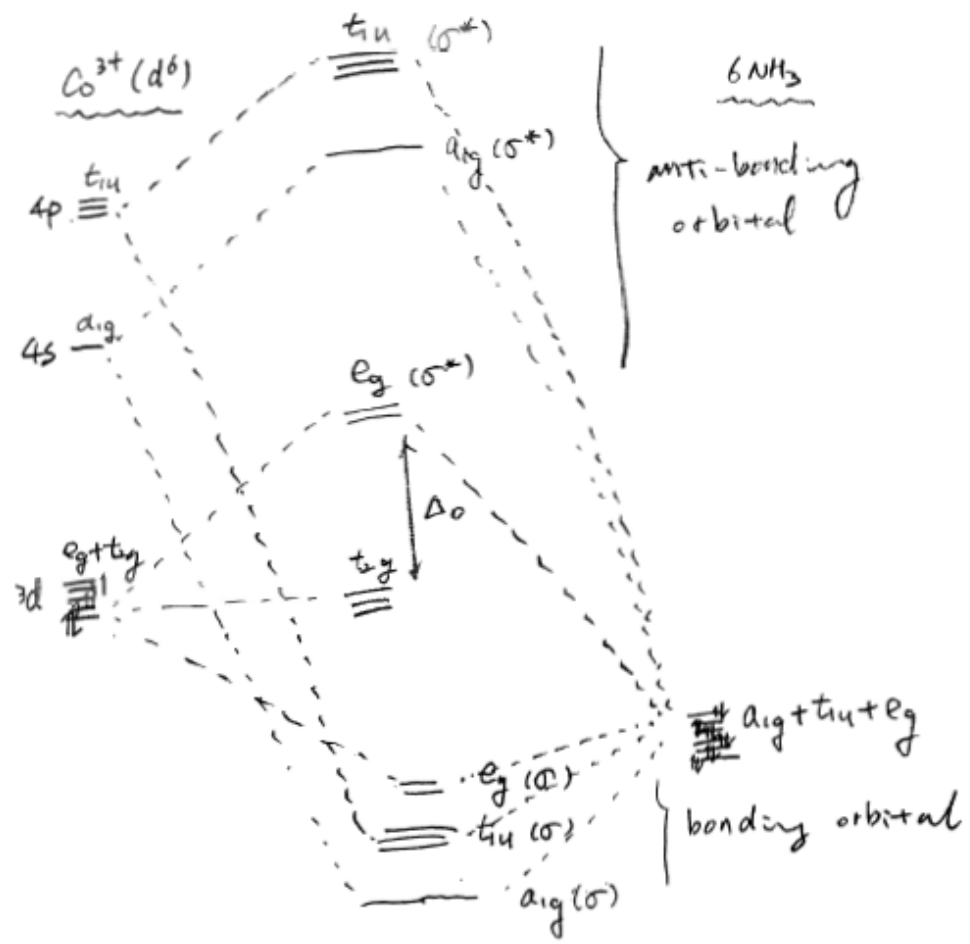
O_h	E	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
Γ_6	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	0

(c)
⑤

$\Gamma_6 = A_{1g} + T_{1u} + E_g$

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

(d)
⑤



(e)
⑤

$a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$ (strong field)

(f)
⑤

bonding orbital은 주로 ligand orbital의 성격을 가지고 있기 때문에 배위 결합은 ligand의 σ-electron을 서로 공유하는 결합이다.

(g)
⑤

$S=0$

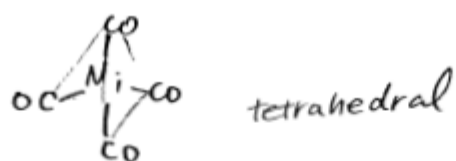
(h)
⑤

LFSE = $-2.4 \Delta_o$

6

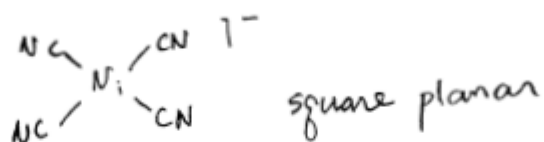
7. (a) $[Ni(CO)_4]$: tetracarbonylnickel(0)

5



(b) $[Ni(CN)_4]^{2-}$: tetracyanonickelate(II)

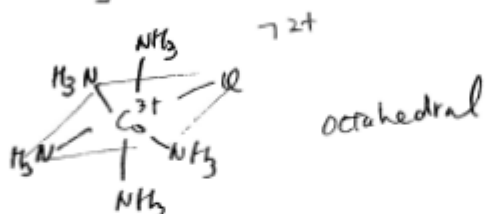
5



(c)

5

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$



(d)

5

cis- $[RuCl_2(en)_2]$

